

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2023.0087

LIU Xiaoming, YU Zhengliang, WU Guangjian, et al. Influences of pretreatment methods on major cationic concentrations of snow samples[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2023, 45(3):1142–1154. [刘晓明, 于正良, 邬光剑, 等. 前处理方法对积雪样品主要阳离子浓度的影响研究[J]. 冰川冻土, 2023, 45(3):1142–1154.]

前处理方法对积雪样品主要阳离子浓度的影响研究

刘晓明¹, 于正良¹, 邬光剑¹, 杨一博¹, 叶程程², 高少鹏¹, 黄菊¹

(1. 中国科学院 青藏高原研究所 青藏高原地球系统与资源环境全国重点实验室, 北京 100101;

2. 上海师范大学 环境与地理科学学院, 上海 200234)

摘 要: 积雪作为大气固态降水过程的主要形式, 是反映大气化学成分的良好媒介。然而, 积雪样品在采集后的不同储存和处理方式可能会影响其原始信息的获取。本研究采集青藏高原腹地纳木错地区的积雪样品, 使用不同前处理方法探究其对主要阳离子浓度的影响。结果表明: 积雪样品融化后第3天及更长时间, 使用不过滤的前处理方式会使测试结果明显偏离实际值。过滤操作能规避碳酸盐矿物溶解对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的富集, 减少对大陆粉尘来源贡献的高估; 对 K^+ 和 Na^+ 的影响则主要通过黏土矿物与水体间的离子交换实现, 使得前者浓度降低、后者升高, 从而可能低估生物质燃烧源的贡献、高估海盐输入。就不同孔径的滤膜而言, 0.20 μm 滤膜过滤效果优于0.45 μm 滤膜。过滤后溶液的大部分离子在冷藏或常温存储的前10天变化较小(<10%)。综上, 本文建议积雪样品在融化后当天使用孔径为0.20 μm 的滤膜过滤, 滤后溶液存储方式可选择冷藏或常温保存, 并在10天或更短时间内完成测试。

关键词: 青藏高原; 积雪; 阳离子浓度; 储存方式; 储存时间

中图分类号: P426.63*5; O658.6*8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2023)03-1142-13

0 引言

积雪是地球表面存在时间不超过一年的雪层, 即季节性雪层, 它的覆盖范围宽广, 最大可达 $47\times 10^6\text{ km}^2$, 接近北半球陆地面积的一半^[1]。积雪是大气固态降水过程的主要形式, 蕴含着区域环境与大气物质成分的丰富信息^[2-6]。其中, 积雪中的离子组成是反映区域环境的重要指标, 如 Ca^{2+} 能较好指示大气粉尘与干旱程度的演变信息, K^+ 可用于指示生物质燃烧的贡献, Na^+ 常用于指示海洋源气溶胶(如海盐)的沉降强度^[7-10]。因此, 研究积雪中离子的来源、传输及其在积雪中的次生变化等问题, 不仅可以揭示气候与自然环境的演变规律, 而且对理解物质在地球各圈层之间的迁移转化具有重要意义^[11-15]。

青藏高原地理位置偏远, 远离人类活动中心。积雪样品在采集完成后通常需要较长时间才能送

达实验室开展下一步的处理工作, 因而积雪样品的储存方式和时间可能会影响原始信息的获取^[16]。前人的研究发现不过滤的冰芯样品随着储存时间的增加, 大部分微量元素含量出现了不同程度的升高^[17]。青藏高原水体样品在采集后是否立即过滤也对元素含量有显著影响^[18]。这说明某些元素在溶液中主要以颗粒态存在且其浓度与颗粒物的数量密切相关。水体样品目前一般采用0.45 μm 或0.20 μm 孔径滤膜进行过滤, 然而探讨积雪样品融化后不同孔径滤膜过滤对离子浓度影响的研究较为少见。不恰当或者不一致的前处理过程可能导致测试结果严重失真或者难以对比, 从而对积雪所承载的环境信息产生误判。因此, 系统探讨不同前处理方法对青藏高原积雪化学组成的影响十分必要。本研究首先对青藏高原腹地纳木错南岸的积雪样品开展不同孔径滤膜的过滤处理, 之后测试不

收稿日期: 2022-01-27; 修订日期: 2022-04-24

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(41725001); 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室开放课题(KDL&Guangxi202006)资助

作者简介: 刘晓明, 高级工程师, 主要从事岩石、地表水和雪冰的常量与微量元素分析技术研究. E-mail: liuxiaoming@itpcas.ac.cn

通信作者: 于正良, 助理研究员, 主要从事青藏高原冰冻圈化学风化与雪冰化学研究. E-mail: yuzhengliang@itpcas.ac.cn

同储存时间和储存方式下的离子浓度,分析不同过滤方式、储存方式和储存时间对积雪离子浓度产生的影响,为青藏高原腹地等高寒地区高质量积雪化学数据的获取提供科学依据。

1 研究区及采样点概况

纳木错流域($30^{\circ}00' \sim 31^{\circ}10' \text{ N}$, $89^{\circ}30' \sim 91^{\circ}25' \text{ E}$)地处青藏高原腹地,位于念青唐古拉山脉北麓,面积 $10\,610 \text{ km}^2$,大体呈东北—西南向展布^[19]。现代山地冰川在流域南部及西南部广泛发

育,是青藏高原冰川作用中心之一。架设在中国科学院纳木错多圈层综合观测研究站(下文简称纳木错站,图1)的自动气象站记录结果显示,2017年10月至2018年9月期间的降水量为 464 mm ,平均气温 0.98°C ^[20]。季风期的降水占全年的93%,平均气温 6.02°C 。非季风期的降水十分稀少,仅约 30 mm ,平均气温低于 0°C (-4.44°C)。可见,研究区的气候特征存在显著的季节差异:季风期相对温暖湿润,非季风期寒冷干燥。非季风期的降水以降雪的形式为主。

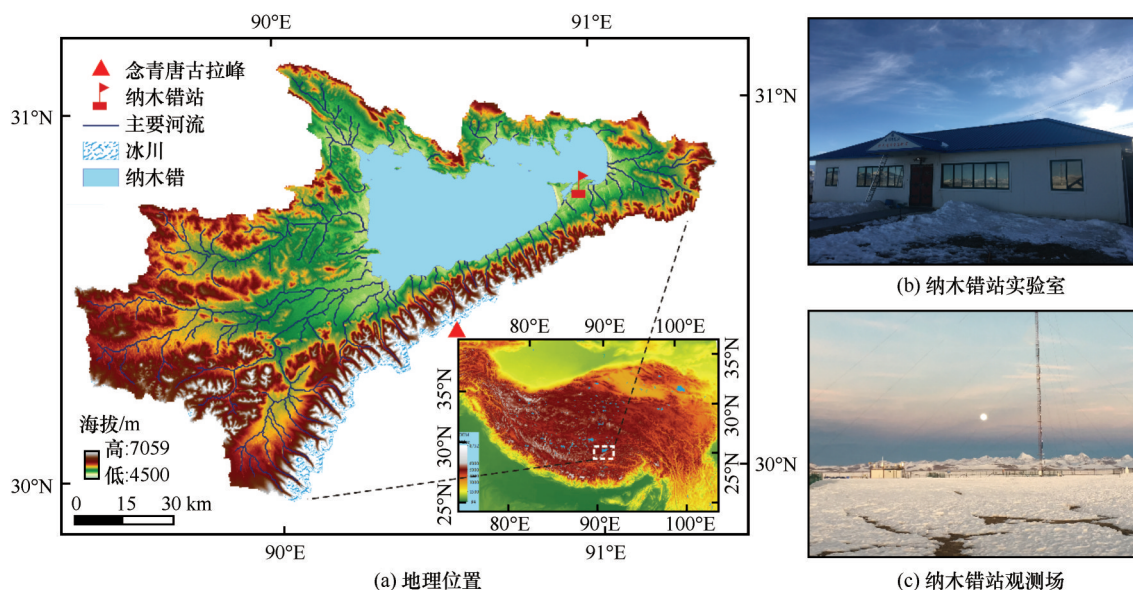


图1 纳木错流域及积雪采样点(纳木错站)的地理位置

Fig. 1 Location of the Nam Co basin and sampling site: location (a), the lab in Nam Co Station for Multisphere Observation and Research (b) and the observation field in Nam Co Station for Multisphere Observation and Research (c)

纳木错流域是青藏高原冰川和积雪发育的代表地区之一,前人对该地区的降水和冰川雪冰化学进行了深入探究。Li等^[21]对纳木错区域大气降水的主要离子组成进行了探讨,发现其pH平均值为6.59, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 是最主要的阳离子和阴离子,大陆地区气溶胶和燃烧释放的颗粒物是这些离子的主要来源。Zhang等^[22]对纳木错流域各种水体(雪冰、降水、河水和沼泽水)离子浓度及其来源进行了研究,发现雪冰的离子浓度远低于河水、沼泽水和湖水。Yu等^[20]的研究同样证实了雪冰离子浓度远低于河水。因此,雪冰样品较低的离子浓度使得其更容易受前处理过程的影响,不当的前处理方式可能显著改变原始离子浓度值。而积雪作为雪冰的主要补给方式之一,当前关于积雪化学的研究较为薄弱,积雪化学信息的获取也同样面临前处理差异的影响。

2 材料与方法

2.1 样品采集

为避免局地因素干扰,积雪样品的采样点位于纳木错站观测场内相对空旷的区域,采样时间为2019年2月。受研究区冬季气温严寒的影响,降雪难以完全消融,因而此时的积雪样品为多场积雪累积而成,保存了较长时间段的大气干、湿沉降信息,与冰川表层积雪相似。因此,本研究对于冰川雪冰样品的保存和前处理也具备一定的指示意义。使用洁净的聚乙烯袋(Whirl-pak, 美国Nasco公司)采集积雪样品,采样时佩戴无粉硅胶手套,使用洁净的聚乙烯铲按照“五点采样法”装取积雪样品2袋,每袋4~5 L。样品采集完成后立即放入纳木错站冰箱冷冻保存(-18°C),直至运送到中国科学院青藏高原研究所青藏高原地球系统与资源环境全国重点实验室。

2.2 样品前处理与测试

将积雪样品置于室温状态下融化,在充分混匀的情况下分别用 0.20 μm 和 0.45 μm 滤膜(醋酸纤维素,德国 Sartorius)过滤。醋酸纤维素微孔滤膜亲水性好,具有很高的流速、热稳定性以及非常低的吸附性,现已广泛应用于环境水样的调查和实验室分析检测等,是样品前处理过滤中最为广泛使用的

滤膜之一^[23-24]。随后将样品分装于 50 mL 洁净 PET 样品瓶中,随后分别在常温(约 25 $^{\circ}\text{C}$)、冷藏(约 4 $^{\circ}\text{C}$)和冷冻(约-18 $^{\circ}\text{C}$)三种条件下储存,计 6 组样品。同时留出未过滤样品作为对照组,分别储存于常温和冷藏条件下,在上机前分别用 0.20 μm 、0.45 μm 滤膜过滤,计 4 组样品。总计 10 组样品,详见表 1。

表 1 积雪样品的设计分组
Table 1 Design grouping of snow samples

储存方式	过滤方式		不过滤(对照组)	
	0.20 μm 滤膜过滤	0.45 μm 滤膜过滤	上机前 0.20 μm 滤膜过滤	上机前 0.45 μm 滤膜过滤
常温储存(约 25 $^{\circ}\text{C}$)	第 1 组	第 4 组	第 7 组	第 9 组
冷藏储存(约 4 $^{\circ}\text{C}$)	第 2 组	第 5 组	第 8 组	第 10 组
冷冻储存(约-18 $^{\circ}\text{C}$)	第 3 组	第 6 组		

取不同过滤方式和不同储存条件下的积雪样品分别在融化当天、3 天、7 天、10 天、15 天、20 天和 31 天进行测试,每次测试积雪样品共 10 组。离子浓度由美国利曼(Leeman)公司 Prodigy 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪进行测试,采用标准曲线法进行测定,对所有不同浓度标准溶液依次曝光并制出工作曲线,样品两次曝光测定。各元素标准母液为钢铁研究总院分析测试研究所的国家标准单元元素溶液。稀释液为 0.15 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液,逐级稀释至所需的系列标准工作溶液。实验用水为 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 超纯水。以样品空白 11 次测定的 3 倍标准偏差对应的浓度作为检出限,离子的检出限分别为 Ca^{2+} :0.0057 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Mg^{2+} :0.0003 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K^{+} :0.0678 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Na^{+} :0.0159 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Sr^{2+} :0.1911 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

将融化后的积雪样品离心得到的颗粒物进行烘干、研磨,再采用压片法制作非定相片,利用布鲁克 D8+ 衍射仪(Cu , K_{α} , 1.5406 \AA , 40 kV, 100 mA, 3 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$, 步长为 0.02 $^{\circ}$, 8 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$)进行全岩矿物组成分析。各类矿物的鉴定主要通过其特征衍射峰有无进行判断^[25],非黏土矿物的相对含量采用 K 值法计算得到,通过石英、云母、绿泥石、斜长石和钾长石等矿物的特征衍射峰 4.26 \AA (100)、4.5 \AA (040)、7.1 \AA (040)、3.18 \AA (040) 和 3.23 \AA (002) 相对于刚玉 3.48 \AA (012) 的强度计算所得,各种矿物对应的权重因子分别为 4.32、0.50、1.71、1.80 和 2.05。

利用滴管吸取 0.7~0.8 mL 融化后的积雪样品置于载玻片上,待风干后形成用于黏土矿物鉴定及

半定量分析的自然定相片,利用布鲁克 D8+ 衍射仪(Cu , K_{α} , 1.5406 \AA , 40 kV, 100 mA, 3 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$, 步长为 0.02 $^{\circ}$, 8 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$)获得自然片衍射图谱。随后将此片置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 的乙二醇饱和蒸汽中 12 小时,获得乙二醇饱和片,采用与自然片相同的测试条件获得乙二醇饱和片衍射图谱。最后将乙二醇饱和片置于 450 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中 2 小时,获得高温片,采用与上述相同的测试条件获得高温片衍射图谱。黏土矿物的鉴定主要通过上述 3 种不同状态下衍射峰参数(如峰高、强度及位置)的变化情况来确定^[25-26]。各黏土矿物半定量的计算方法详见文献[27]。

3 结果与分析

3.1 积雪样品沉积物的矿物组成

纳木错积雪样品颗粒物的矿物组成见图 2,主要含石英、长石和黏土矿物等,各矿物相对含量见表 2。其中黏土矿物主要由伊利石、伊蒙混层矿物、绿泥石和少量高岭石组成。具体而言,伊蒙混层矿物和蒙脱石是典型的膨胀型矿物,经乙二醇饱和蒸汽处理后,其衍射峰将从自然片的 12~15 \AA 膨胀到 17 \AA 。如图 3 所示,系列次级衍射峰(如 8.5 \AA 、5.67 \AA)的缺失表明样品中主要是伊蒙混层矿物,不含蒙脱石^[25]。图谱中 10 \AA 、5 \AA 和 3.33 \AA 等系列衍射峰存在,且衍射峰的位置在上述 3 种衍射图谱中均不发生变化,表明样品中含有伊利石。图谱中 7 \AA 衍射峰的出现表明样品中含有高岭石或绿泥石。14.2 \AA 、4.76 \AA 和 3.54 \AA 等衍射峰的存在表明样品中含有绿泥石,而 3.58 \AA 衍射峰的存在表明样

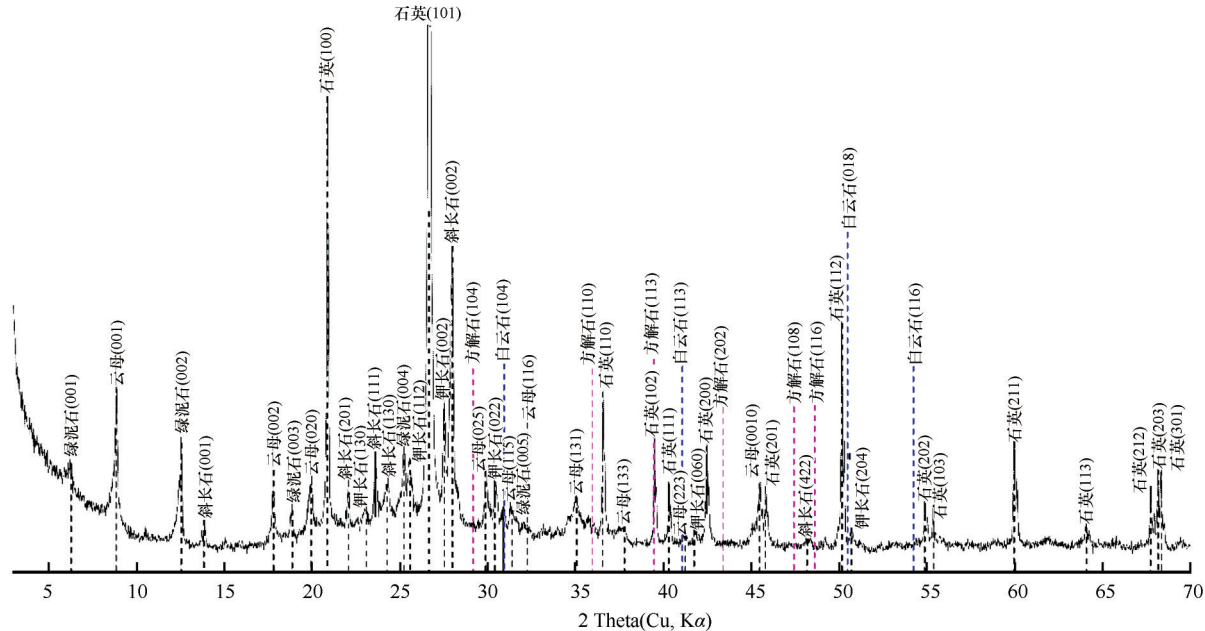


图2 纳木错积雪样品沉淀物的全岩矿物非定向片XRD分析谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) diffractograms of bulk snow sample from Nam Co

表2 纳木错积雪样品颗粒物的主要矿物组成和黏土矿物相对含量

Table 2 Major mineral composition and relative content of clay minerals of snow samples from Nam Co				
矿物种类	石英	斜长石	微斜长石	黏土总量
含量/%	48	19	8	26
黏土矿物种类	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石
黏土矿物相对含量/%	26	50	7	17

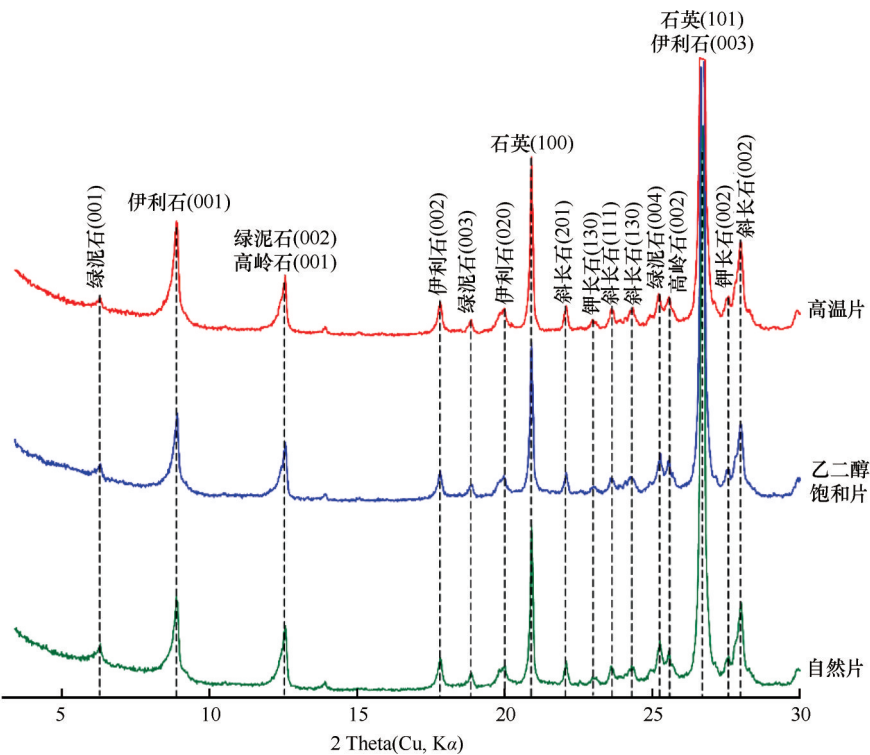


图3 纳木错积雪中黏土矿物样品定向片XRD分析谱(<2 μm)

Fig. 3 XRD diffractogram of clay-fraction (<2 μm) snow samples from Nam Co

品中存在高岭石。上述矿物组成,特别是典型物理侵蚀产物伊利石和绿泥石的富集表明研究区积雪中所含粉尘主要来自于岩石碎屑的上扬,并且它们的风化程度处于较低水平。

3.2 不同孔径滤膜的过滤处理对离子浓度的影响

积雪样品在室温下融化后混匀立即过滤,当天的离子浓度测试结果(图4)显示:0.45 μm 滤膜过滤

后的样品, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度均高于 0.20 μm 滤膜过滤后的样品。后续一个月对不同储存方式的样品进行测试,发现 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度变化具有同样的规律,即 0.45 μm 滤膜过滤后样品的离子浓度高于 0.20 μm 滤膜过滤后的样品。而 Mg^{2+} 在冷藏和常温储存条件下与 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 规律一致,冷冻储存却不符这一规律,出现不少高值。

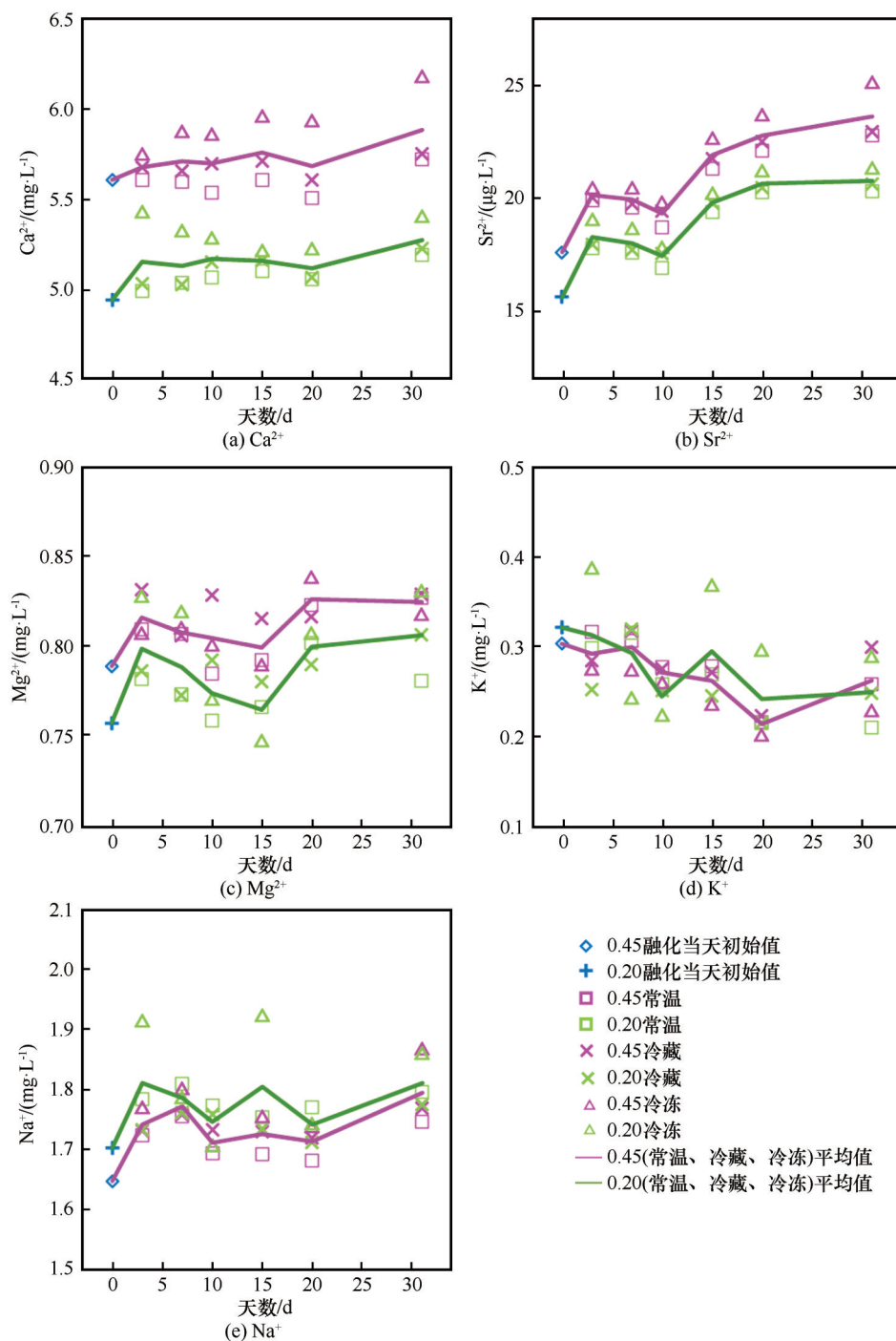


图4 纳木错积雪样品离子浓度在不同过滤、储存条件下随时间的变化

Fig. 4 Temporal variation in the ion concentration of snow samples from Nam Co under different filtration and storage conditions

Na^+ 和 K^+ 相反,在融化当天 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后的样品, Na^+ 和 K^+ 浓度均低于 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后的样品。后续一个月内的测试结果显示, Na^+ 整体符合该规律,而 K^+ 在不同孔径滤膜过滤后的浓度分布无明显规律。

3.3 过滤和不过滤对离子浓度的影响

为进一步揭示不同孔径滤膜对积雪样品离子浓度的控制规律,我们对比了未过滤样品的离子浓度,从而放大颗粒物溶解的影响。结果显示,未过滤直接储存的积雪样品 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度明显高于过滤后储存的样品,并且其浓度差值随储存时间增加逐步增大。例如,常温储存条件下的未过滤样品与过滤后储存的样品相比, Ca^{2+} 浓度差值从第3天的约 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到第31天的约 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

未进行过滤的样品中, Na^+ 在第3和7天出现浓度增加的趋势,但是这种趋势在10天之后发生了变化。具体而言,未过滤样品在冷藏和常温储存后,用 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后上机测试所得的 Na^+ 浓度存在程度不一的高值,但这些高值缺乏类似于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度的单调递增变化;而用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后上机测试所得的 Na^+ 浓度却接近过滤后储存样品的浓度上限。未过滤样品 K^+ 除了冷藏储存后第7~15天用 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后上机测试的浓度整体偏高外,其他条件下的浓度均处于甚至低于过滤后储存样品的浓度范围。

3.4 不同储存条件对离子浓度的影响

积雪样品在室温融化后混匀立即过滤,分别储存于常温、冷藏、冷冻三种条件下。一定天数后取出进行离子浓度测试,结果表明,在 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 孔径条件下, Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度同时出现冷冻储存>冷藏储存>常温储存的规律,且冷藏和常温储存条件下的离子浓度更为接近。 Na^+ 浓度在冷冻条件下的测量值较其他条件偏离度较大,而在常温和冷藏条件下, Na^+ 浓度出现 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 常温储存> $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 冷藏储存 $\approx 0.45\text{ }\mu\text{m}$ 冷藏储存> $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 常温储存的规律,和储存条件没有明显相关性。而 Mg^{2+} 和 K^+ 浓度变化未呈现出随三种储存条件的系统变化。与样品融化当天测试获取的初始值相比,常温 and 冷藏储存下 Ca^{2+} 浓度与初始值最为接近, Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 基本大于初始浓度,而 K^+ 则小于初始浓度。冷冻储存的样品 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 均大于初始浓度, K^+ 无明显规律。

3.5 储存时间对离子浓度的影响

整体而言,随着储存时间的增加,融化后未过滤样品的浓度与融化当天测试的初始值相比, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度增幅明显,且 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度的变化趋势完全一致。 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度在前10天快速升高,但15天后增速变缓,31天后 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度达到了初始值的2倍以上;而 Mg^{2+} 持续升高。前已述及,未过滤样品 Na^+ 整体存在升高而 K^+ 呈现先升高后降低的复杂变化。过滤后储存的样品 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Na^+ 浓度随储存时间变长存在不同程度的升高,而 K^+ 除冷冻储存外,其浓度甚至出现一定程度降低。

4 讨论

不同前处理条件下纳木错积雪主要阳离子浓度见附表1。研究结果显示,不同的过滤操作、储存方式和储存时间对于积雪样品 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 产生了较为一致的影响,但对 Na^+ 和 K^+ 的影响与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 明显不同。积雪样品来自大气干、湿沉降,降雪裹挟着大气中的颗粒物以冷冻状态到达地面,没有经过充分的溶解平衡。相对于一般以地下水 and 地表水补给为主并含有较多细颗粒矿物的河湖样品,积雪样品中的这些矿物比表面积大且风化程度低。此外,研究区的降水pH值呈弱酸性(平均值约6.59)^[21]。上述条件均十分有利于水-岩反应进行^[28]。因此,积雪离子浓度的变化主要反映了不同前处理条件下矿物-水体相互作用的差异。对积雪离子浓度产生影响的各项因素中,是否过滤影响最大,其次为储存时间长短,再次是过滤膜的孔径大小和储存方式。下文将对这些影响因素进行逐条分析讨论。

4.1 过滤与否对离子浓度影响的原因解析

过滤与否对于所有离子浓度均有着显著影响,尤其是对于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} (图4和图5)。常温 and 冷藏条件下未过滤样品的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度显著高于已过滤样品,并且未过滤样品的这些离子浓度随储存时间线性增加(图5)。第31天的测试结果显示,常温储存的未过滤样品经 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度相较于融化当天测试的初始值,增加幅度 $[(C_{31}-C_0)/C_0\times 100\%, C_0$ 和 C_{31} 分别为融化当天和第31天的测试值]分别为175%、37%和186%。这清楚表明矿物-水体的相互作用控制了这些离子浓度的变化,即未过滤样品中包含的矿物颗粒随着时间增加,不可避免地会向水体释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

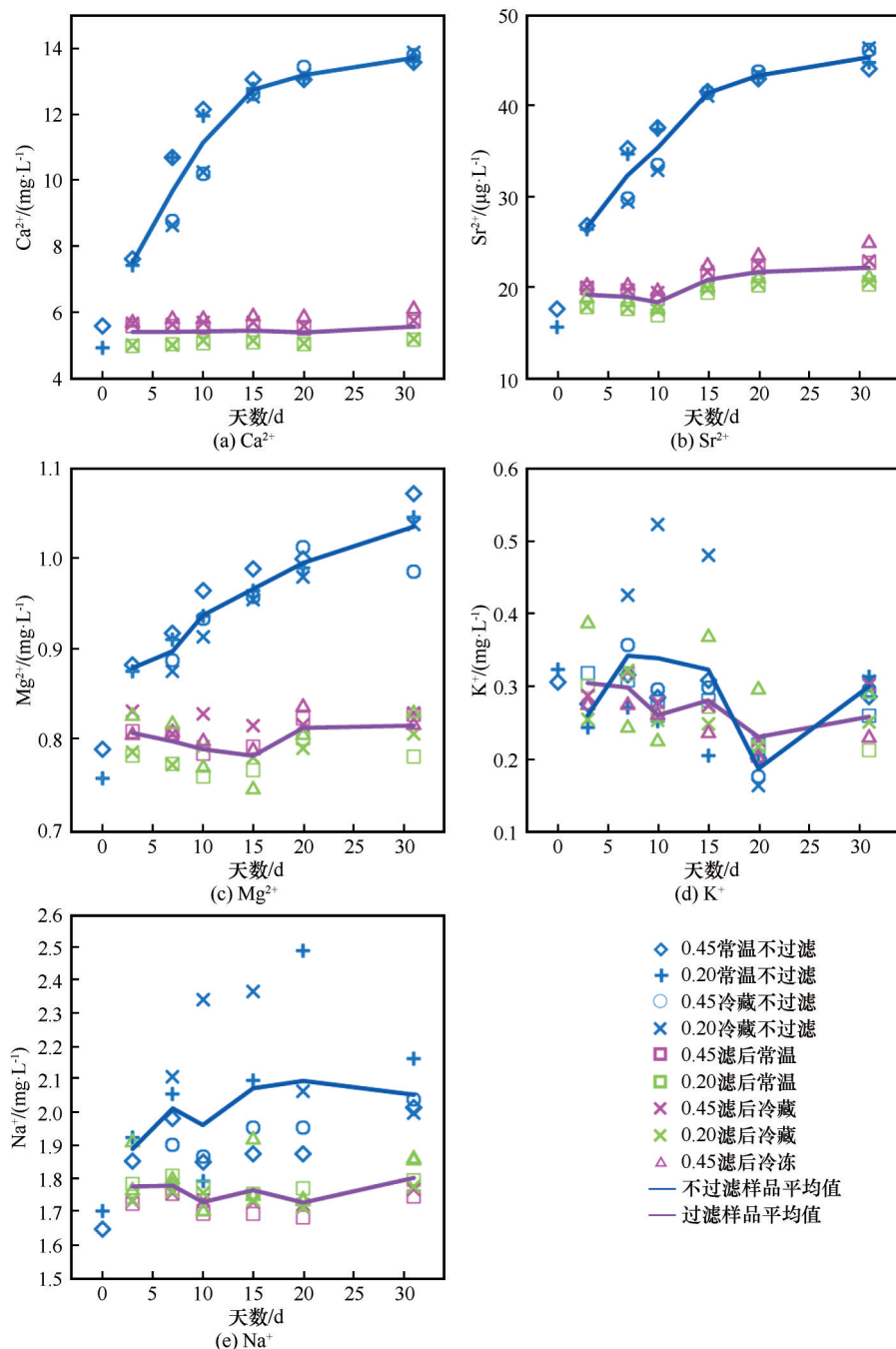


图5 纳木错积雪样品离子浓度在过滤和不过滤条件下随时间的变化

Fig. 5 Temporal variation in the ion concentration of snow samples in the Nam Co under filtered and unfiltered conditions

和 Sr^{2+} 。就矿物颗粒类型而言,硅酸盐矿物主要含 K、Na、Mg、Ca 和 Si 等各类造岩元素,碳酸盐矿物主要含 Ca、Mg 和 Sr 等元素。由于碳酸盐矿物的溶解度远大于硅酸盐矿物,因此未过滤样品 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度及变化主要由碳酸盐矿物颗粒溶解造成。受 XRD 矿物分析仪器检测限的制约,含量低于 2% 的矿物难以被检测到。尽管 XRD 矿物分析中并未发现显著含量的碳酸盐矿物(如方解石和白云石)(图 2),但这并不能排除微量碳酸盐矿物的影响。

碳酸盐岩广泛分布于纳木错流域的西岸和北岸^[20]、青藏高原中部的海相地层^[29]以及亚洲中部的干旱区^[30-31]。研究区周边丰富的碳酸盐岩为积雪样品中碳酸盐矿物颗粒提供了充足物源。Li 等^[21]认为纳木错站降水包含的陆源粉尘中有相当一部分碳酸盐矿物的存在。北美落基山中部的雪冰样品中同样发现有较多碳酸盐矿物颗粒^[32]。Clow 等^[33]对新鲜沉积物进行溶解的模拟实验证明:在前 700 小时内,碳酸盐岩溶解是水体溶质增加的主要原

因。因此,积雪中的碳酸盐矿物颗粒随时间增长不断地溶解,从而引起 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度的升高。对于已过滤样品,随着储存时间增加,尽管也存在小幅的浓度升高现象,但由于碳酸盐颗粒已经被大量去除,碳酸盐矿物溶解效应被大大规避。对于已过滤样品,冷冻样品的离子浓度往往最高,而常温储存样品最低,也大致符合碳酸盐矿物的溶解度是随温度下降而升高的规律,进一步证明了碳酸盐矿物溶解对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度变化的主控作用。

对于 Na^+ 和 K^+ 浓度的变化,常温储存31天的未过滤样品经0.20 μm 滤膜过滤后, Na^+ 和 K^+ 浓度相较于融化当天测试的初始值,变化幅度为27%和-36%。由于碳酸盐矿物几乎不含Na和K元素,因此碳酸盐矿物的溶解可以忽略。积雪中的硅酸盐矿物难以在如此短的时间内显著溶解,可见积雪中硅酸盐矿物的直接风化难以提供足量的 Na^+ 和 K^+ 。积雪样品中颗粒物与水体间的离子交换可以释放显著的 Na^+ 和 K^+ 。例如近期的研究发现:世界范围内河水中的 Na^+ 浓度受离子交换的影响被显著高估,特别是流经海相页岩地区^[34]。这是由于大陆河水富 Ca^{2+} ,但河流沉积物(主要是黏土)往往来源于广泛分布的海相地层;黏土与水体间发生的离子交换吸附 Ca^{2+} 并置换出 Na^+ ,使得河水中的 Na^+ 升高。这种导致 Na^+ 富集的交换过程在南极冰川融水的河流也有发现^[35]。纳木错积雪样品颗粒物的矿物分析表明其中含有26%的黏土矿物(图2),这些黏土与水的离子交换过程会显著提高样品中的 Na^+ 浓度。 K^+ 浓度的降低也可能与离子交换有关, K^+ 因离子水化半径较小,相较 Na^+ 具备更强的亲和力和吸附性,因此 K^+ 可能被积雪中的矿物颗粒吸附并将 Na^+ 置换出来,但这一推论还需要进一步的实验论证。

4.2 储存时间对离子浓度影响的原因解析

储存时间对于过滤和不过滤储存样品的影响截然不同。就不过滤储存的样品而言,所有离子浓度均呈现随时间增加而增加。例如 Ca^{2+} 浓度从第3天的不足8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到第31天的接近14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (增幅约80%),而 Sr^{2+} 浓度从第3天的不足26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到第31天的接近47 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (增幅约70%)(图5)。而对于过滤储存的样品,离子浓度尽管依然存在随时间的变化,但是其变幅大大减少。例如,对于使用0.20 μm 滤膜过滤的样品, Ca^{2+} 浓度从融化当天测试的约5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到第31天的5.1~5.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间(增幅<10%), Sr^{2+} 浓度从融化当天

测试的约15.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到第31天的20~21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间(增幅约35%)。而过滤后的样品在各种不同储存条件下第10天进行测试,大部分离子变化幅度在10%以内。例如 Ca^{2+} 浓度变化幅度小于7%, Mg^{2+} 浓度变化幅度小于5%, Na^+ 浓度变化幅度小于5%。总体而言,各个阳离子在过滤之后的10天内进行测试,产生的偏差较小。

4.3 不同孔径滤膜过滤对离子浓度影响的原因解析

不同孔径滤膜过滤对于不同离子的影响迥异。对于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} ,0.20 μm 孔径滤膜过滤的样品浓度系统低于0.45 μm 孔径滤膜过滤的样品,而 Na^+ 却相反, K^+ 变化不大。融化当天测试获取的初始值,0.20 μm 相较于0.45 μm 孔径滤膜过滤的样品, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度分别低13%、4%和12%, Na^+ 和 K^+ 浓度分别高3%和5%。这可能反映了不同的矿物-水反应的差异。碳酸盐矿物的溶解显著影响水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度。因此, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度与碳酸盐矿物颗粒的含量有关,越细的孔径使得留存下来的碳酸盐矿物颗粒越少,从而降低后续溶解作用导致 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度越低。而 Na^+ 由于受到以黏土-水相互作用为代表的离子交换过程影响,吸附与解吸过程会调节样品中的 Na^+ 浓度。0.20 μm 孔径滤膜过滤掉大部分大颗粒矿物,却可能导致相对富集了非常细粒的黏土矿物,使得黏土吸附的 Na^+ 更多地被交换到溶液中,样品中 Na^+ 浓度反而高于0.45 μm 孔径滤膜过滤的样品浓度。如前所述, K^+ 的浓度变化可能和更加复杂的矿物-水相互作用有关^[36]。

4.4 不同储存条件对离子浓度影响的原因分析

不同储存条件对于不过滤储存和过滤储存的样品浓度影响也不同。对于不过滤储存的样品, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 在常温和冷藏储存条件下浓度很接近;而对于 Na^+ 和 K^+ 而言,变化却很大。对于过滤后储存的样品,常温 and 冷藏储存条件所测离子浓度较为接近,而冷冻储存的样品测试结果往往高于常温 and 冷藏储存的样品,并时常出现异常高值。冷冻储存样品的高值出现原因尚不明确,有待后续更加深入研究。因此,目前对于积雪样品而言,不推荐融化后冷冻的保存方式。

5 结论

积雪样品的不同前处理方式对于准确测定离

子浓度影响较大。不过滤储存会导致主要阳离子不同程度的富集,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 富集程度最显著。过滤操作能规避碳酸盐矿物溶解对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的影响(175%、37%和186%),减少对大陆粉尘来源贡献的高估;对 K^{+} 和 Na^{+} 的影响则主要通过黏土矿物与水体之间的离子交换实现,前者浓度降低(-36%)、后者升高(27%),从而可能低估生物质燃烧源的贡献、高估海盐输入。

储存时间增加会加剧离子浓度的富集或者亏损程度。过滤操作中滤膜孔径的选择对于不同离子的影响是不同的,0.20 μm 滤膜较0.45 μm 滤膜而言,会较好规避碳酸盐矿物溶解对于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的富集,但无法减弱离子交换对 Na^{+} 的富集作用,甚至会加剧 Na^{+} 的富集。过滤后溶液在常温 and 冷藏条件下储存对离子浓度影响差异不大,但冷冻储存会导致异常高值的出现,这一现象有待进一步研究。

综上,本文建议积雪样品在融化后当天过滤,并使用孔径为0.20 μm 的滤膜过滤,滤后液存储方式可选择冷藏或常温保存,并在10天或更短时间内完成测试。

参考文献(References):

- [1] Qin Dahe, Yao Tandong, Ding Yongjian, et al. Glossary of cryospheric science[M]. Beijing: China Meteorological Press, 2016: 103. [秦大河, 姚檀栋, 丁永建, 等. 冰冻圈科学辞典[M]. 北京: 气象出版社, 2016: 103.]
- [2] Nijampurkar V N, Sarin M M, Rao D K. Chemical composition of snow and ice from Chhota Shigri Glacier, Central Himalaya[J]. Journal of Hydrology, 1993, 151(1): 19-34.
- [3] Kang Shichang, Qin Dahe, Yao Tandong, et al. Ice core records for present environmental events[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(3): 301-306. [康世昌, 秦大河, 姚檀栋, 等. 现代环境事件的冰芯记录[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 301-306.]
- [4] Kang Shichang, Mayewski P A, Qin Dahe, et al. Seasonal differences in snow chemistry from the vicinity of Mt. Everest, central Himalayas[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(18): 2819-2829.
- [5] Tian Lide, Yao Tandong. High-resolution climatic and environmental records from the Tibetan Plateau ice cores[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(9): 926-937. [田立德, 姚檀栋. 青藏高原冰芯高分辨率气候环境记录研究进展[J]. 科学通报, 2016, 61(9): 926-937.]
- [6] Yao Tandong, Qin Dahe, Wang Ninglian, et al. Study on climatic and environmental changes recorded in ice cores: from science to policy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2020, 35(4): 466-474. [姚檀栋, 秦大河, 王宁练, 等. 冰芯气候环境记录研究: 从科学到政策[J]. 中国科学院院刊, 2020, 35(4): 466-474.]
- [7] Yao Tandong, Wu Guangjian, Pu Jianchen, et al. The relationship between Ca^{2+} with dust variations in the Guliya ice core[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(9): 888-892. [姚檀栋, 邬光剑, 蒲建辰, 等. 古里雅冰芯中钙离子与大气粉尘变化关系[J]. 科学通报, 2004, 49(9): 888-892.]
- [8] Zhang Xiaowei, Kang Jiancheng, Zhou Shangzhe. Environmental geochemical index in polar snow and ice and its significance[J]. Chinese Journal of Polar Research, 2002, 14(3): 213-225. [张小伟, 康建成, 周尚哲. 极地冰雪环境地球化学指标及其指示意义[J]. 极地研究, 2002, 14(3): 213-225.]
- [9] Han Yuemei, Shen Zhenxing, Cao Junji, et al. Seasonal variations of water-soluble inorganic ions in atmospheric particles over Xi'an[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(2): 261-266. [韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 261-266.]
- [10] De Ji. Study of revisited Dunde-2016 ice core records with emphasis on reproducibility and reconstruction of climatic and environmental events[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020. [德吉. 敦德-2016和敦德-1987冰芯记录的可重复性和气候环境事件研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.]
- [11] Li Zongxing, He Yuanqing, Pang Hongxi, et al. Source of major anions and cations of snowpacks in the typical monsoonal temperate glacial region of China[J]. Acta Geographica Sinica, 2007, 62(9): 992-1001. [李宗省, 何元庆, 庞洪喜, 等. 我国典型季风海洋性冰川区雪坑中主要阴、阳离子的来源[J]. 地理学报, 2007, 62(9): 992-1001.]
- [12] Li Zhongqin, Dong Zhiwen, Zhang Mingjun, et al. Chemical characteristics and seasonal variation of snow on Urumqi Glacier No. 1 of the eastern Tianshan, China[J]. Earth Science, 2011, 36(4): 670-678. [李忠勤, 董志文, 张明军, 等. 天山乌鲁木齐河源冰川积雪化学特征及其季节变化[J]. 地球科学, 2011, 36(4): 670-678.]
- [13] Qin Dahe. Introduction to cryospheric science[M]. Beijing: Science Press, 2017. [秦大河. 冰冻圈科学概论[M]. 北京: 科学出版社, 2017.]
- [14] Han Xiaowen, Chen Pengfei, Kang Shichang, et al. Uncertainties in the valuation of the sources of polluted elements in precipitation treated by different methods: a case study at Lhasa and Nam Co, Tibet[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 19-24. [韩小文, 陈鹏飞, 康世昌, 等. 不同处理方法对降水中污染元素来源评估的不确定性讨论——以西藏拉萨和纳木错为例[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 19-24.]
- [15] Liu Feng, Li Zhongqin, Hao Jianan, et al. Chemistry characteristics and environmental significance of snow deposited on the Yushugou Glacier No. 6, Tianshan Mountains[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(9): 2498-2506. [刘峰, 李忠勤, 郝嘉楠, 等. 天山哈密榆树沟6号冰川积雪化学特征及环境意义[J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2498-2506.]
- [16] Wang Xiaoxiang, Xiao Cunde, Gao Xinsheng, et al. Matters needing attention in collection and pretreatment of snow and ice samples in chemical analysis[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, 39(5): 1075-1083. [王晓香, 效存德, 高新生, 等. 化学分析中雪冰样品采集和预处理应注意的问题[J]. 冰川冻土, 2017, 39(5): 1075-1083.]
- [17] Uglietti C, Gabrielli P, Olesik J W, et al. Large variability of trace element mass fractions determined by ICP-SFMS in ice core samples from worldwide high altitude glaciers[J]. Applied Geochemistry, 2014, 47: 109-121.
- [18] Li Xiangying, Qin Dahe, Jing Zhefan, et al. Diurnal hydrological controls and non-filtration effects on minor and trace elements in stream water draining the Qiyi Glacier, Qilian Mountain[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(9): 888-892. [姚檀栋, 邬光剑, 蒲建辰, 等. 古里雅冰芯中钙离子与大气粉尘变化关系[J]. 科学通报, 2004, 49(9): 888-892.]

- tales[J]. *Scientia Sinica: Terrae*, 2012, 42(11): 1745-1756. [李向应, 秦大河, 井哲帆, 等. 祁连山七一冰川流域微量元素的日变化及采样后未过滤的影响[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(11): 1745-1756.]
- [19] Wang Junbo, Zhu Liping, Daut G, et al. Bathymetric survey and modern limnological parameters of Nam Co, central Tibet [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, 21(1): 128-134. [王君波, 朱立平, Daut G, 等. 西藏纳木错水深分布及现代湖沼学特征初步分析[J]. *湖泊科学*, 2009, 21(1): 128-134.]
- [20] Yu Zhengliang, Wu Guangjian, Li Fei, et al. Small-catchment perspective on chemical weathering and its controlling factors in the Nam Co basin, central Tibetan Plateau [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 598: 126315.
- [21] Li Chaoliu, Kang Shichang, Zhang Qianggong, et al. Major ionic composition of precipitation in the Nam Co region, central Tibetan Plateau [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 85(3/4): 351-360.
- [22] Zhang Qianggong, Kang Shichang, Wang Feiyue, et al. Major ion geochemistry of Nam Co lake and its sources, Tibetan Plateau [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2008, 14(4): 321-336.
- [23] Gong Meile, Yuan Guoliang. Status and prospects of microporous filtration membrane in China [J]. *Membrane Science and Technology*, 2003, 23(4): 186-189. [宫美乐, 袁国梁. 我国微孔滤膜研究现状与发展[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(4): 186-189.]
- [24] Vatanpour V, Pasaoglu M E, Barzegar H, et al. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133914.
- [25] Moore D, Reynolds R C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals [M]. Oxford, UK: Oxford University Press, 1989.
- [26] Yang Yaxiu. Clay minerals of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994. [杨雅秀, 张乃娴. 中国黏土矿物 [M]. 北京: 地质出版社, 1994.]
- [27] Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. Clay minerals and analysis of clay minerals [M]. Beijing: Ocean Press, 1990. [赵杏媛, 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.]
- [28] Anderson S P. Glaciers show direct linkage between erosion rate and chemical weathering fluxes [J]. *Geomorphology*, 2005, 67(1/2): 147-157.
- [29] Yin An, Harrison T M. Geologic evolution of the Himalayan-Tibetan orogen [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2000, 28: 211-280.
- [30] Meng Xianqiang, Liu Lianwen, Zhao Wancang, et al. Distant Taklimakan Desert as an important source of aeolian deposits on the Chinese Loess Plateau as evidenced by carbonate minerals [J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(9): 4854-4862.
- [31] Li Gaojun, Chen Jun, Chen Yang, et al. Dolomite as a tracer for the source regions of Asian dust [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D17): D17201.
- [32] Anderson S P, Drever J I, Frost C D, et al. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7): 1173-1189.
- [33] Clow D W, Ingersoll G P. Particulate carbonate matter in snow from selected sites in the south-central Rocky Mountains [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(4): 575-584.
- [34] Tipper E T, Stevenson E I, Alcock V, et al. Global silicate weathering flux overestimated because of sediment-water cation exchange [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(1): e2016430118.
- [35] Gooseff M N, Mcknight D M, Runkel R L. Reach-scale cation exchange controls on major ion chemistry of an Antarctic glacial meltwater stream [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2004, 10(3/4): 221-238.
- [36] Jiang Qida, Hao Qingzhen, Peng Shuzhen, et al. Grain-size evidence for the transport pathway of the Xiashu loess in northern subtropical China and its linkage with fluvial systems [J]. *Aeolian Research*, 2020, 46: 100613.

Influences of pretreatment methods on major cationic concentrations of snow samples

LIU Xiaoming¹, YU Zhengliang¹, WU Guangjian¹, YANG Yibo¹,
YE Chengcheng², GAO Shaopeng¹, HUANG Ju¹

(1. State Key Laboratory of Tibetan Plateau Earth System, Resources and Environment (TPESRE), Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. School of Environmental and Geographical Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Snow is the main form of atmospheric solid precipitation, and is a good medium to reflect the chemical composition of the atmosphere. However, different ways of treatment and storage for snow samples after collection may influence the measurement of the original information they reserved. The impacts of different filtration treatments, storage time, and storage temperature (i. e. , room temperature ~25 °C, cold ~4 °C, and freezing ~-18 °C) on the cationic concentrations of snow collected from the Nam Co basin, central Tibetan Plateau, were explored in this study. The results show that the non-filtration treatment will make the cationic concentrations significantly deviate from their initial values after the third day of storage. The filtration treatment could efficiently avoid the enrichment of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Sr^{2+} by decreasing carbonate mineral dissolution. Hence, filtration could reduce the overestimation of the contribution from continental dust. Nevertheless, the alteration of K^+ and Na^+ concentration is mainly governed by the ion exchange between clay particles and solution. This process will decrease the concentration of K^+ but increase Na^+ . Thus non-filtration treatment may underestimate the contribution of biomass burning but overestimate the inputs from marine salt dissolution. As for filter membranes with different pore sizes, the filtration effect of 0.20 μm membrane is better than 0.45 μm membrane. Most of the ion concentrations in the filtered liquid have displayed a slight change in the first ten days of cold or room temperature storage (less than 10%). To sum up, it is recommended that snow samples should be filtered on the day after melting and using an aperture of 0.20 μm membrane to filter the solution according to our research. Besides, the filtered fluid can be cold storage in a fridge or at room temperature for the measurement of cations. In the end, the test for cationic concentration should be finished within 10 days or less after the filtration.

Key words: Tibetan Plateau; snow; cationic concentration; storage condition; storage time

(责任编辑: 张强弓)

附表 1 不同前处理条件下纳木错积雪主要阳离子浓度												
Attached table 1 Major cation concentration of snow from the Nam Co station treated under different pretreatments												
样品号	储存条件	储存时间/d	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	1SD	Sr ²⁺ / (μg·L ⁻¹)	1SD	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	1SD	K ⁺ / (mg·L ⁻¹)	1SD	Na ⁺ / (mg·L ⁻¹)	1SD
-18℃-NMC3-0.45	滤后冷冻	3	5.7525	0.0063	20.4748	0.0299	0.8073	0.0002	0.2756	0.0073	1.7698	0.0059
-18℃-NMC7-0.45	滤后冷冻	7	5.8793	0.0210	20.4810	0.0224	0.8103	0.0092	0.2752	0.0176	1.8021	0.0002
-18℃-NMC10-0.45	滤后冷冻	10	5.8620	0.0022	19.8170	0.1617	0.8008	0.0151	0.2611	0.0031	1.7070	0.0091
-18℃-NMC15-0.45	滤后冷冻	15	5.9620	0.0088	22.6633	0.0695	0.7900	0.0102	0.2367	0.0088	1.7544	0.0018
-18℃-NMC20-0.45	滤后冷冻	20	5.9372	0.0326	23.6945	0.1150	0.8387	0.0085	0.2028	0.0142	1.7383	0.0058
-18℃-NMC31-0.45	滤后冷冻	31	6.1804	0.0284	25.1502	0.1634	0.8180	0.0269	0.2303	0.0069	1.8673	0.0108
-18℃-NMC3-0.20	滤后冷冻	3	5.4350	0.0174	19.0818	0.1117	0.8279	0.0002	0.3876	0.0166	1.9146	0.0046
-18℃-NMC7-0.20	滤后冷冻	7	5.3255	0.0294	18.6746	0.0795	0.8194	0.0297	0.2443	0.0497	1.7862	0.0019
-18℃-NMC10-0.20	滤后冷冻	10	5.2885	0.0344	17.8430	0.1344	0.7710	0.0005	0.2252	0.0006	1.7073	0.0045
-18℃-NMC15-0.20	滤后冷冻	15	5.2162	0.0317	20.2203	0.2320	0.7478	0.0158	0.3694	0.0110	1.9236	0.0001
-18℃-NMC20-0.20	滤后冷冻	20	5.2276	0.0115	21.2408	0.1475	0.8075	0.0095	0.2965	0.0091	1.7431	0.0070
-18℃-NMC31-0.20	滤后冷冻	31	5.4068	0.0339	21.3401	0.5642	0.8309	0.0105	0.2904	0.0337	1.8603	0.0010
4℃-NMC3-0.45	滤后冷藏	3	5.6769	0.0262	20.0381	0.0743	0.8315	0.0083	0.2852	0.0244	1.7307	0.0029
4℃-NMC7-0.45	滤后冷藏	7	5.6581	0.0122	19.7523	0.0335	0.8060	0.0122	0.3178	0.0375	1.7577	0.0172
4℃-NMC10-0.45	滤后冷藏	10	5.6995	0.0234	19.4304	0.1375	0.8286	0.0313	0.2765	0.0365	1.7333	0.0027
4℃-NMC15-0.45	滤后冷藏	15	5.7118	0.0008	21.7542	0.0464	0.8156	0.0051	0.2723	0.0071	1.7303	0.0033
4℃-NMC20-0.45	滤后冷藏	20	5.6100	0.0298	22.5234	0.1941	0.8167	0.0216	0.2245	0.0191	1.7197	0.0067
4℃-NMC31-0.45	滤后冷藏	31	5.7510	0.0041	22.9462	0.0794	0.8291	0.0206	0.3004	0.0019	1.7688	0.0037
4℃-NMC3-0.20	滤后冷藏	3	5.0332	0.0293	17.9551	0.0700	0.7863	0.0122	0.2532	0.0317	1.7333	0.0099
4℃-NMC7-0.20	滤后冷藏	7	5.0303	0.0040	17.7332	0.0504	0.7729	0.0018	0.3203	0.0201	1.7618	0.0048
4℃-NMC10-0.20	滤后冷藏	10	5.1551	0.0009	17.5537	0.0635	0.7927	0.0164	0.2521	0.0324	1.7575	0.0044
4℃-NMC15-0.20	滤后冷藏	15	5.1621	0.0176	19.8124	0.0103	0.7807	0.0194	0.2464	0.0069	1.7347	0.0085
4℃-NMC20-0.20	滤后冷藏	20	5.0684	0.0021	20.4593	0.0130	0.7901	0.0037	0.2157	0.0188	1.7115	0.0112
4℃-NMC31-0.20	滤后冷藏	31	5.2262	0.0390	20.6491	0.2195	0.8067	0.0014	0.2489	0.0638	1.7747	0.0128
25℃-NMC3-0.45	滤后常温	3	5.6070	0.0236	19.9220	0.0216	0.8094	0.0186	0.3173	0.0204	1.7237	0.0136
25℃-NMC7-0.45	滤后常温	7	5.5965	0.0110	19.6076	0.0279	0.8070	0.0027	0.3069	0.0136	1.7547	0.0087
25℃-NMC10-0.45	滤后常温	10	5.5374	0.0109	18.7284	0.1346	0.7848	0.0132	0.2785	0.0464	1.6930	0.0029
25℃-NMC15-0.45	滤后常温	15	5.6057	0.0106	21.3238	0.0196	0.7927	0.0031	0.2793	0.0048	1.6922	0.0017
25℃-NMC20-0.45	滤后常温	20	5.5065	0.0421	22.1172	0.1164	0.8232	0.0109	0.2174	0.0156	1.6817	0.0099
25℃-NMC31-0.45	滤后常温	31	5.7235	0.0382	22.7844	0.0745	0.8269	0.0106	0.2586	0.0546	1.7460	0.0075
25℃-NMC3-0.20	滤后常温	3	4.9948	0.0334	17.7960	0.1405	0.7821	0.0222	0.2993	0.0151	1.7828	0.0087
25℃-NMC7-0.20	滤后常温	7	5.0396	0.0157	17.6122	0.0297	0.7734	0.0038	0.3157	0.0068	1.8088	0.0036
25℃-NMC10-0.20	滤后常温	10	5.0692	0.0253	16.9298	0.0862	0.7591	0.0069	0.2589	0.0082	1.7728	0.0008
25℃-NMC15-0.20	滤后常温	15	5.1015	0.0236	19.3924	0.0287	0.7665	0.0038	0.2703	0.0030	1.7540	0.0162
25℃-NMC20-0.20	滤后常温	20	5.0601	0.0333	20.2569	0.0544	0.8019	0.0008	0.2156	0.0002	1.7694	0.0059
25℃-NMC31-0.20	滤后常温	31	5.1908	0.0050	20.3328	0.0129	0.7812	0.0163	0.2110	0.0180	1.7955	0.0011

续附表 1

样品号	储存条件	储存时 间/d	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	ISD	Sr ²⁺ / (μg·L ⁻¹)	ISD	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	ISD	K ⁺ / (mg·L ⁻¹)	ISD	Na ⁺ / (mg·L ⁻¹)	ISD
4℃-∞-NMC7-0.45	不过滤冷藏	7	8.7857	0.0059	29.8665	0.0391	0.8875	0.0007	0.3552	0.0093	1.9033	0.0129
4℃-∞-NMC10-0.45	不过滤冷藏	10	10.2278	0.0804	33.5591	0.2033	0.9336	0.0477	0.2941	0.0264	1.8652	0.0082
4℃-∞-NMC15-0.45	不过滤冷藏	15	12.6256	0.1447	41.5708	0.2631	0.9578	0.0045	0.2963	0.0138	1.9552	0.0059
4℃-∞-NMC20-0.45	不过滤冷藏	20	13.4730	0.0085	43.8112	0.0469	1.0124	0.0273	0.1743	0.0154	1.9542	0.0027
4℃-∞-NMC31-0.45	不过滤冷藏	31	13.8249	0.0457	46.2734	0.3939	0.9854	0.0238	0.2932	0.0075	2.0397	0.0141
4℃-∞-NMC7-0.20	不过滤冷藏	7	8.6534	0.0148	29.4785	0.1429	0.8758	0.0119	0.4238	0.0306	2.1081	0.0128
4℃-∞-NMC10-0.20	不过滤冷藏	10	10.2647	0.0491	32.9667	0.0202	0.9137	0.0022	0.5212	0.0179	2.3426	0.0143
4℃-∞-NMC15-0.20	不过滤冷藏	15	12.5668	0.0230	41.1757	0.4137	0.9544	0.0283	0.4794	0.0066	2.3682	0.0170
4℃-∞-NMC20-0.20	不过滤冷藏	20	13.2027	0.0291	43.5461	0.0961	0.9789	0.0161	0.1622	0.0146	2.0640	0.0063
4℃-∞-NMC31-0.20	不过滤冷藏	31	13.8945	0.0636	46.4658	0.3428	1.0374	0.0190	0.3050	0.0367	1.9991	0.0206
25℃-∞-NMC0-0.45	不过滤常温	0	5.6087	0.0163	17.6147	0.1089	0.7891	0.0165	0.3038	0.0088	1.6476	0.0056
25℃-∞-NMC3-0.45	不过滤常温	3	7.6318	0.0471	26.8562	0.2537	0.8824	0.0116	0.2741	0.0046	1.8540	0.0040
25℃-∞-NMC7-0.45	不过滤常温	7	10.7156	0.0173	35.3709	0.0967	0.9169	0.0213	0.3136	0.0105	1.9833	0.0018
25℃-∞-NMC10-0.45	不过滤常温	10	12.1620	0.0546	37.6553	0.1505	0.9645	0.0381	0.2827	0.0107	1.8491	0.0023
25℃-∞-NMC15-0.45	不过滤常温	15	13.0744	0.0190	41.5865	0.0217	0.9880	0.0026	0.3066	0.0043	1.8741	0.0038
25℃-∞-NMC20-0.45	不过滤常温	20	13.0709	0.0413	43.0479	0.0906	0.9997	0.0013	0.1994	0.0250	1.8759	0.0095
25℃-∞-NMC31-0.45	不过滤常温	31	13.6038	0.0555	44.0855	0.2187	1.0716	0.0245	0.2837	0.0005	2.0146	0.0105
25℃-∞-NMC0-0.20	不过滤常温	0	4.9418	0.0119	15.6250	0.0402	0.7577	0.0059	0.3217	0.0213	1.7028	0.0092
25℃-∞-NMC3-0.20	不过滤常温	3	7.4387	0.0042	26.4846	0.0946	0.8754	0.0221	0.2423	0.0040	1.9250	0.0036
25℃-∞-NMC7-0.20	不过滤常温	7	10.6992	0.0496	34.7655	0.0145	0.9100	0.0196	0.2696	0.0145	2.0551	0.0143
25℃-∞-NMC10-0.20	不过滤常温	10	11.9848	0.0333	37.4718	0.0687	0.9366	0.0041	0.2509	0.0239	1.7920	0.0021
25℃-∞-NMC15-0.20	不过滤常温	15	12.8155	0.0354	41.5400	0.1262	0.9642	0.0094	0.2033	0.0054	2.0973	0.0043
25℃-∞-NMC20-0.20	不过滤常温	20	13.0973	0.0753	43.1598	0.0672	0.9890	0.0031	0.2042	0.0201	2.4898	0.0081
25℃-∞-NMC31-0.20	不过滤常温	31	13.6155	0.0114	44.8260	0.0735	1.0455	0.0192	0.3119	0.0166	2.1630	0.0087